

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 10 K 1/34**

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DT 26 55 185 A 1**

①1

# **Offenlegungsschrift 26 55 185**

②1

Aktenzeichen:

P 26 55 185.9

②2

Anmeldetag:

6. 12. 76

④3

Offenlegungstag:

23. 6. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

5. 12. 75 USA 725761

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Überführung von organischen Verbindungen in Schwefelwasserstoff

⑦1

Anmelder:

Conoco Methanation Co., Stamford, Conn. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.;  
Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae.E.; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;  
Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

⑦2

Erfinder:

wird später genannt werden

**DT 26 55 185 A 1**

P a t e n t a n s p r ü c h e

=====

- (1) Verfahren zur Überführung von organischen Verbindungen in Schwefelwasserstoff bei einem Synthesegas, das stöchiometrische Molverhältnisse von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von etwa 2,0 : 1 bis etwa 4 : 1 aufweist, unter Verwendung von Kobaltmolybdän und Nickelmolybdän im Sulfid-Zustand, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Reaktion in einem Wasserstoffentschwefelungsreaktor bei Einlaßtemperaturen von etwa 260 bis etwa 371°C (500 bis 700°F) und mit einer Raumeschwindigkeit von etwa 700 bis etwa 1700 Nm<sup>3</sup>/h x m<sup>3</sup> (700 bis 1700 SCFH/cu.ft<sup>3</sup>) für Nickelmolybdänkatalysatoren und von etwa 1300 bis etwa 1700 Nm<sup>3</sup>/h x m<sup>3</sup> (1300 bis 1700 SCFH/cu.ft<sup>3</sup>) für Kobaltmolybdän-Katalysatoren durchführt, wobei man den Gehalt des Synthesegases an organischem Schwefel bei etwa 25 bis etwa 250 ppmv hält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß es im wesentlichen adiabatisch durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß der Druck im Bereich von 2 bis etwa 70 ata gehalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß es im wesentlichen isotherm durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß etwa 89 bis etwa 535 kcal/Nm<sup>3</sup> (10 bis 60 BTU/SCF) aus dem Synthesegas, das in den Wasserstoffentschwefelungsreaktor eintritt, entfernt wird.

709825/0685

• 2 .

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wassergehalt des Synthesegases auf etwa 0,1 bis etwa 15 Gew.-% hält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Nickelmolybdän verwendet wird, die Einlaßtemperatur bei 260°C (500°F) und die Raumgeschwindigkeit bei 1500 gehalten werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Kobaltmolybdän verwendet wird, die Raumgeschwindigkeit bei 1500 und die Einlaßtemperatur bei 260°C (500°F) gehalten werden.

709825/0685

PATENTANWÄLTE

A. GRÜNFCKER

H. KINKELDIEY  
Dipl.-Ing.W. STOCKMAIR  
Dipl.-Ing. - ArchitektK. SCHUMANN  
Dipl.-Ing. - ArchitektP. H. JAKOB  
Dipl.-Ing.G. BEZOLD  
Dipl.-Ing. - Architekt

. 3.

CONOCO METHANATION COMPANY  
High Ridge Park, Stamford  
Connecticut 06904,  
U.S.A.

8 MÜNCHEN 22  
MAXIMILIANSTRASSE 43

6. Dezember 1976  
P 10 972-64/ku

---

Verfahren zur Überführung von organischen Verbindungen in Schwefelwasserstoff

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überführung von organischen Verbindungen in Schwefelwasserstoff in einem Wasserstoffentschwefelungssystem oder unter dessen Bedingungen. Sie betrifft insbesondere die Entfernung von organischem Schwefel aus Gasströmen, die beträchtliche Mengen an Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff enthalten, wobei man den organischen Schwefel in Anwesenheit von Nickelmolybdän- oder Kobaltnickel-Katalysatoren in Schwefelwasserstoff überführt.

Zur Befriedigung des heutigen Energiebedarfs werden beträchtliche Mengen an Kohle oder anderen, relativ häufigen Kohlenwasserstoffen, in wirtschaftliche und für den Umweltschutz günstigere Energieformen, wie z.B. synthetisches oder Ersatznaturgas (SNG) überführt. Es sind viele solche Verfahren bekannt. Beispiele hier-

709825/0685

## • 4.

für können in den GB-PSen 561 679 und 563 350 gefunden werden.

Kurz zusammengefaßt, besteht ein typisches Verfahren zur Kohlevergasung zur Erzeugung von energiereichem Gas mit hohem BTU-Gehalt und im wesentlichen derselben Zusammensetzung wie Erdgas darin, daß man Kohle zerkleinert, klassiert und in einen Vergasungsbehälter einführt, wo sie mit Wasser und Sauerstoff bei hohen Temperaturen zu einem Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Stickstoff und Schwefelverbindungen enthaltendem Rohgas umgesetzt wird. Benzin und Teere werden auskondensiert und abgetrennt. Bevor Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zur SNG-Bildung in Methan überführt werden können, muß die Zusammensetzung des Synthesegases eingestellt und der Schwefel entfernt werden. Die jeweilige Vergasungsvorrichtung und die Bedingungen, unter denen sie arbeitet, geben den Ausschlag dafür, ob ein Umstellkonverter (Shiftkonverter) zur Einstellung des stöchiometrischen  $H_2/CO$ -Verhältnisses notwendig ist. Daher kann es notwendig sein, das gesamte oder einen Teil des erzeugten Gases über einen Umstellkonverter zu leiten; der Umstellkonverter kann aber auch ganz fehlen. Dann wird ein großer Teil des überschüssigen Kohlendioxids entfernt, um das richtige Wasserstoff/Kohlenoxid-Verhältnis für die Methansynthese einzustellen. Während dieses Verfahrens werden auch die meisten Schwefelverbindungen entfernt. Nach der Entfernung von  $CO_2$ , falls nötig, soll das stöchiometrische molare Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid auf wasserfreier Basis etwa 2 bis 4  $H_2/CO$ , vorzugsweise etwa 3 : 1 betragen, wobei das stöchiometrische Molverhältnis  $H_2/CO$  folgendermaßen definiert ist:

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{H_2 - CO_2 + 3CH_4 + 3C_2H_2 + 4C_2H_4 + 5C_2H_6}{CO + CO_2 + CH_4 + 2C_2H_2 + 2C_2H_4 + 2C_2H_6} + \text{höhere Analoge,}$$

soweit sie vorliegen. Um die restlichen Schwefelverbindungen zu

709825/0685

entfernen, werden die organischen Schwefelverbindungen erst in einem Wasserstoffentschwefelungsreaktor zu Schwefelwasserstoff überführt. Der Schwefelwasserstoff wird dann aus dem Synthesegasstrom entfernt, wenn er durch einen Zinkoxid-Behälter strömt. Das erhaltene gereinigte Synthesegas fließt dann durch einen Methanbildungs-Katalysator, gewöhnlich Nickel, wo im wesentlichen das gesamte Kohlenmonoxid und das meiste Kohlendioxid in Methan überführt werden. Das Gas wird dann vor dem Gebrauch getrocknet.

Andere Druckschriften, wie z.B. GB-PS 567 273 und US-PS 1 916 824 betreffen die Reinigung von Gasen wie z.B. Stadtgas. Diese Gase jedoch haben stöchiometrische  $H_2/CO$ -Verhältnisse und Teildrucke, die niedrig genug sind, so daß wegen des geringen Methanbildungspotentials solcher Gase keine beträchtliche Methanbildung in einem Wasserstoffentschwefelungsreaktor auftritt. Moderne Vergasungsverfahren erzeugen Synthesegas mit höherem stöchiometrischen Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid und mit genügend hohen Teildrucken, um über einen Wasserstoffentschwefelungskatalysator unter den Umwandlungsbedingungen Methanbildung hervorzurufen und das Durchgehen des Wasserstoffentschwefelungsreaktors bei hohen Temperaturen unter Methanbildung zu ermöglichen, das für die Anlage wie für das Personal gefährlich ist.

In der GB-PS 769 664 wird ausgeführt, daß mit solchem Material Temperaturen bis zu  $600^{\circ}C$  erreicht werden können, jedoch erwägt diese Druckschrift nicht die Probleme, die diese Temperaturen hervorrufen. In der US-PS 3 922 148 wird ein Verfahren zur Herstellung eines methanreichen Gasstroms beschrieben, wobei keine Kohlenteile gebildet werden. In dieser Entgegnung wird die Notwendigkeit zum Reinigen und Waschen des Gasstroms vor der Methansynthese erwogen.

. 6 .

Wie unten jedoch näher ausgeführt wird, ist die Methanbildung im Wasserstoffentschwefelungsreaktor unerwünscht. Eine solche Methanbildung schafft übermäßig hohe Temperaturen und erzeugt zusätzlich Wasser, das das Hindurchschlüpfen der schwefelhaltigen Verbindungen durch den Zinkoxid-Scrubber erleichtert.

Schwefel ist ein starkes kumulierendes Gift für Methansynthesekatalysatoren. Um eine wirtschaftliche Lebensdauer und hohe Aktivität des Katalysators zu bewahren, muß der Schwefelgehalt des Synthesegases so stark wie möglich reduziert werden, vorzugsweise auf weniger als 0,2 ppm, bevor es in den Methanbildungsreaktor eintritt. Der meiste Schwefel liegt in Form von Schwefelwasserstoff, Carbonylsulfid und Schwefelkohlenstoff vor; es können jedoch viele Formen von organischen Sulfiden, wie z.B. Mercaptane und Thiophene, vorliegen. In der Beschreibung wird mit "Synthesegas" und "Einlaßgas" das Gas bezeichnet, das auf den Wasserstoffentschwefelungsreaktor aufgegeben wird. "Produktgas" oder "Auslaßgas" bezeichnet das Produkt des Wasserstoffentschwefelungsreaktors und wird in den Zinkoxid-Behälter und anschließend auf den Methanbildungsreaktor geleitet.

Gewöhnlich absorbieren heiße Kaliumcarbonatlösungen oder Diglykolaminlösungen, die zur Entfernung von Kohlendioxid verwendet werden, gleichzeitig den meisten Schwefelwasserstoff aus dem Synthesegas. Spuren von organischem Schwefel bleiben im Synthesegas und können durch Überleiten über Kobaltmolybdän- oder Nickelmolybdänkatalysatoren in der Sulfidform in Schwefelwasserstoff überführt werden. Wie jedoch vorstehend erwähnt wurde, weist das Aufgabegas für diese Katalysatoren ein extrem hohes Methanbildungspotential auf und die Entschwefelungsreaktionen sollen bei Verfahrensbedingungen durchgeführt werden, die die Methanbildung von Kohlenoxiden verhindern, während die organischen Schwefelverbindungen wirksam umgewandelt werden.

709825/0685

.7.

Für solche Anlagen gewöhnlich verwendetes Material kann bei den hohen Temperaturen, die bei einer solchen Methanbildung auftreten, nicht sicher arbeiten. Material, das solche hohen Temperaturen verträgt, ist äußerst teuer. Daher ist die Wirksamkeit und Sicherheit des Verfahrens durch die Notwendigkeit begrenzt, die Wasserstoffentschwefelungsanlagen unter solchen Bedingungen zu führen, bei denen die Methanbildung von Kohlenoxiden nicht aktiviert wird, die Umwandlung von organischen Schwefelverbindungen in eine vor der Methanbildung leicht entfernbare Form wirksam erfolgt.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach der Entwicklung eines Wasserstoffentschwefelungssystems in großem Maßstab, das ohne ein Durchgehen des Wasserstoffentschwefelungsreaktors unter Methanbildung die Umwandlung von organischen Sulfiden in Schwefelwasserstoff erlaubt.

Ein Zweck der Erfindung ist daher ein katalytischer Wasserstoffentschwefelungsprozess, bei dem organische Schwefelverbindungen sicher und wirksam aus Synthesegas, das beträchtliche Mengen an Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff enthält, entfernt werden können. Andere Zwecke und Aufgaben werden aus der folgenden Beschreibung ersichtlich.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß katalytische Wasserstoffentschwefelungsverfahren sicher unter Verwendung von Nickelmolybdän- und Kobaltmolybdänkatalysatoren durchgeführt werden können, wenn man unter den Verfahrensbedingungen von etwa 260°C (500°F) Einlaßtemperatur, einer Raumgeschwindigkeit von etwa 1500 Nm<sup>3</sup>/hx m<sup>3</sup> (1500 scfh/ft<sup>3</sup>) und mit einem Synthesegas, das etwa 50 Teile auf Millionen Volumenteile (ppmv) Schwefelwasserstoff enthält, arbeitet. Das Verfahren kann bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, vorausgesetzt, daß höhere Raumgeschwindigkeiten und/oder höhere Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Aufgabegas

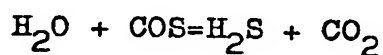
709825/0685



## .8.

angewandt werden. Zwar ist Kohle der bevorzugte Rohstoff zur Erzeugung von Synthesegas; jedoch ist die Erfindung natürlich nicht auf die Methanerzeugung aus Kohle beschränkt, sondern auf jedes Gas anwendbar, das hauptsächlich Wasserstoff und Kohlenoxide enthält und bei dem die Entfernung von organischem Schwefel gewünscht wird.

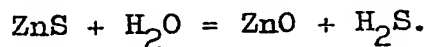
Niedrige Temperaturen begünstigen sowohl eine Verfahrensführung ohne Methanbildung als auch das Gleichgewicht der Umwandlungsreaktionen für organischen Schwefel. Wenn die Temperatur zu niedrig wird, wird die Umwandlung des organischen Schwefels kinetisch kontrolliert, anstelle durch das Gleichgewicht kontrolliert zu sein. Temperaturen unter 218°C (425°F) ergeben Nickelcarbonylverbindungen, die giftig sind und Metall vom Katalysator entfernen. Die Menge an Schwefelwasserstoff im Aufgabegas, die nötig ist, um den Katalysator in der Sulfidform zu halten und die Methanbildung zu verhindern, steigt mit wachsender Temperatur rasch an. Jedoch beeinflussen hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Aufgabegas sowohl die Umwandlung des organischen Schwefels als auch die Wirtschaftlichkeit des nachgeschalteten Zinkoxid-Absorbers nachteilig. Der Zinkoxid-Absorber ist die letzte Kontrolle zur Erzeugung eines schwefelfreien Gases für die Methanbildungsanlage, wo ein Schwefelgehalt von über 0,2 ppm schädlich ist, da Schwefel die Methanbildungskatalysatoren desaktiviert. Die Anwesenheit von Wasserdampf im Aufgabegas begünstigt die Umwandlung des organischen Schwefels; jedoch erhöht Wasserdampf die Schwefelwasserstoffmenge, die durch das nachfolgende Zinkoxid hindurchschlüpft. Ein Wassergehalt im Synthesegas von etwa 0,1 bis etwa 15 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsprozent, beschleunigt die Reaktion:



709825/0685

. 9 .

zur Bildung von Schwefelwasserstoff im Wasserstoffentschwefelungsreaktor, die erwünscht ist; jedoch ist im nachfolgenden Zinkoxid-Absorber die Anwesenheit von Wasserdampf ungünstig gemäß der Gleichung:



Die Menge an Wasserstoffdioxid, die durch den Zinkoxid-Scrubber schlüpft, erhöht die Desaktivierungsgeschwindigkeit des Katalysators im Methanbildungsreaktor.

Es wird auch Wasser erzeugt, wenn im Wasserstoffentschwefelungsreaktor eine Methanbildung stattfindet, wodurch das Hindurchschlüpfen von Schwefelwasserstoff durch den Zinkoxid-Absorber begünstigt wird. Der Schwefelwasserstoffgehalt im Aufgabegas scheint das Methanbildungspotential verschiedener Kohlenoxide zu beeinträchtigen; jedoch wurde die genaue Beziehung noch nicht gefunden.

Nach dem Stand der Technik wurde behauptet, daß Kobaltmolybdän- und Nickelmolybdänwasserstoffentschwefelungskatalysatoren bei Temperaturen bis zu etwa 482°C ( 900°F) verwendet werden müssen. Es wurde nun festgestellt, daß Kobalt- und Nickelmolybdänwasserstoffentschwefelungskatalysatoren sicher und wirksam bei Temperaturen von etwa 260 bis etwa 371°C (500 bis 700°F) verwendet werden können. Die Raumgeschwindigkeit im genannten Temperaturbereich ist vom verwendeten Katalysator abhängig, wobei die obere Grenze durch die Kinetik der Umwandlungsreaktionen des organischen Sulfids und die untere Grenze durch das Methanbildungspotential des Synthesegases gesetzt werden. Kobaltmolybdänkatalysatoren beschleunigen die Methanbildung leicht und brauchen daher niedrigere Temperaturen bei ähnlichen Raumgeschwindigkeiten oder höhere Raumgeschwindigkeiten bei ähnlichen Temperaturen als

709825/0685

- 8 -

10-

Nickelmolybdänkatalysatoren.

Bei Temperaturen oberhalb  $288^{\circ}\text{C}$  ( $550^{\circ}\text{F}$ ) werden Raumgeschwindigkeiten von über  $1.500 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  ( $1500 \text{ scfh/ft}^3$ ) und Schwefelwasserstoff-Konzentrationen von 50 ppmv im Synthesegas benötigt, um die Methanbildung zu verhindern. Diese Geschwindigkeiten ermöglichen angemessene Umsetzung, wobei im wesentlichen alle organischen Sulfidverbindungen umgesetzt werden. Schwefelwasserstoffkonzentrationen von über 250 ppmv ermöglichen ein methanbildungsfreies Arbeiten bei so niedrigen Raumgeschwindigkeiten wie  $750 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  ( $750 \text{ scfh/ft}^3$ ). Eine solche Verfahrensführung beeinträchtigt jedoch die Wirtschaftlichkeit von Zinkoxidabsorbieren. Niedrigere Temperaturen lassen Schwefelwasserstoff-Konzentrationen im Synthesegas von unter 50 ppm, sogar bis nahe 0 ppm zu. Es ist jedoch klar, daß bei fehlendem organischem Schwefel im Synthesegas kein Wasserstoffentschwefelungsreaktor benötigt wird und dies ist in jedem Fall eine ideale und optimistische Situation.

Die Reaktionsbedingungen, wie z.B. Reaktor-Einlaßtemperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit, Katalysatortyp und Schwefelwasserstoff-Konzentrationen müssen ins Gleichgewicht gebracht werden, um eine sichere und wirksame Wasserstoffentschwefelung des Gasstroms ohne übermäßige Methanbildung zu ermöglichen.

Aus der obigen Beschreibung erkennt der Fachmann, daß sie sich im wesentlichen auf ein adiabatisches System bezieht. Im wesentlichen isotherme Systeme werden bevorzugt, wenn Wärme aus dem Wasserstoffentschwefelungsreaktor abgeführt wird, um das Methanbildungspotential zu erniedrigen. Der Wärmeentzug ist unnötig, soweit nicht Methanbildung stattfindet. Wasserstoffentschwefelungsreaktoren, die außerhalb dieser Parameter für methanbildungsfreie Umsetzung arbeiten, müssen für Wärmeentzug eingerichtet werden, um unnötige Methanbildung zu vermeiden. Die Abführung von Wärme

709825/0685

- 9 -

' 11.

kann mit bekannten Mitteln erfolgen, wie als Strahlung, durch Wärmeaustauscher, Kühlschlangen oder ummantelte Reaktoren oder Kombinationen hiervon. Ein solcher Wärmeentzug vermindert die Bedeutung der obengenannten Temperatur und Raumeschwindigkeit. Der Entzug von Wärme, ausgedrückt in kcal pro  $\text{Nm}^3$  auf den Wasserstoffentschwefelungsreaktor aufgegebenes Synthesegas (BTUs), entzogen pro standard cubic feet) soll im allgemeinen im Bereich von etwa 89 bis etwa 535 kcal/ $\text{Nm}^3$  (10 bis 60 BTU/SCF), vorzugsweise etwa 356 bis etwa 445 kcal/ $\text{Nm}^3$  (40 bis 50 BTUs/SCF) betragen. Der Wärmeentzug hängt von der Temperatur, Raumeschwindigkeit und dem Verhältnis und Partialdruck von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid ab; gewöhnlich läßt der Entzug von 356 bis 445 kcal/ $\text{Nm}^3$  (40 bis 50 BTUs/SCF) aus dem auf dem Wasserstoffentschwefelungsreaktor aufgegebenen Synthesegas eine Aufgabetemperatur von etwa 260 bis etwa 535°C (500 bis 1000°F) ohne nachteiligen Effekt auf die Umwandlung des organischen Schwefels zu. Bei den genannten Temperaturen betragen die Drucke 0 bis etwa 75 ata, wobei jedoch 20 bis 30 ata bevorzugt sind.

Von den genannten Nickelmolybdän- und Kobaltmolybdänkatalysatoren werden Nickelmolybdänkatalysatoren bevorzugt, da der kritische Bereich, in dem man angemessene Umwandlung von organischem Schwefel erreicht und unerwünschte Methanbildung verhindert, größer ist als für Kobaltmolybdänkatalysatoren.

Es wurde ein Versuch mit Kohlegas unter adiabatischen Bedingungen und mit einem Nickelmolybdänkatalysator gemacht. Die allgemeinen Reaktionsbedingungen werden ausführlich in Canadian Journal of Chemical Engineering, Bd. 49, 605 bis 610 (1971) unter dem Titel "Removal of Organic Sulfur from Coal Gas" (Entfernung organischen Schwefels aus Kohlegas) beschrieben. Dieser Aufsatz, der hiermit zum Gegenstand der Beschreibung gemacht wird, erläutert vollständig die Reaktionskinetik und die Gleichgewichts-

709825/0685

12.

reaktionen des Wasserstoffentschwefelungsverfahrens. Unter Anwendung von Bedingungen nach dem Stand der Technik überschritt die Temperatur während der Versuche  $756^{\circ}\text{C}$  ( $1392^{\circ}\text{F}$ ), was für den verwendeten üblichen Stahlreaktor ( $1/2$  Molybdänstahl ( $1/2$  moly steel)) viel zu hoch war.

Die Erfindung wird näher anhand der folgenden Beispiele beschrieben, in denen alle Teile und Prozentsätze auf Gewicht bezogen sind, soweit nicht anders angegeben. Die Ergebnisse der beiden Versuche A und B zeigen den technischen Fortschritt der Erfindung. Versuch A wurde unter Verfahrensbedingungen nach dem Stand der Technik durchgeführt. Wie vorher in einem Versuch im Produktionsmaßstab festgestellt wurde, ergab auch Versuch A, der in einer Laborausrüstung mit künstlich zusammengestelltem Synthesegas durchgeführt wurde, eine übermäßige Methanbildung und ein Durchgehen der Temperaturen. Versuch B gibt die Bedingungen an, bei denen sowohl methanbildungsfreies Arbeiten als auch wirksame Umwandlung des organischen Schwefels erfolgen kann. Beide Versuche wurden in identischen quasi-adiabatischen Reaktoren (es wurde nicht versucht, Wärme abzuführen, der Reaktor war aber isoliert), die Katalysatorbetten von 2,3 cm Durchmesser und 182,9 cm Länge (0,9 inch bzw. 72 inches) aufweisen, durchgeführt. In Versuch B wurden 2 Reaktoren in Serie geschaltet, so daß das Katalysatorbett 365,8 cm (144 inches) lang war. Die Bedingungen für die Beladung der Reaktoren sind in Tabelle I enthalten.

709825/0685

- 11 -

1/3.

Tabelle I

## Reaktorbeladung

Ver- such	Katalysator	Gewicht (g)	RCD*	PBD**
A	I.	596,7	(49,62) 0,7939	(48,36) 0,7738
A	II.	649,9	(54,05) 0,8648	(54,65) 0,8744
B	I.	1200,7	(49,92) 0,7987	(48,36) 0,7738
B	II.	1307,7	(54,38) 0,8701	(54,65) 0,8744

I. Spence LaPorte NIMOX Nr. 371, cremefarbene Extrudate von 2,38 mm (3/32'') Durchmesser

II. Spence LaPorte COMOC Nr. 204, blaugefärbte Pellets der Dimensionen 2,38 mm x 2,38 mm (3/32'' x 3/32'')

\* RCD = Dichte des Reaktorkatalysators, ausgedrückt in  $\text{g/cm}^3$  (lb/cu.ft.), bestimmt aus der Reaktorbeladung.

\*\* PBD = Schüttgewicht der Packung,  $\text{g/cm}^3$  (lb/cu.ft.), bestimmt in einem 1000 ml-Meßzylinder von 6,35 cm (2,5'') innerem Durchmesser.

Die verwendeten Katalysatoren waren NIMOX Nr. 371 und COMOX Nr. 204, vertrieben von Spence LaPorte, die als typisch für brauchbare Kobalt- und Nickelmolybdänkatalysatoren angesehen werden. Beide Katalysatoren wurden vorher in einem wasserstoffreichen Strom, der zwischen 200 und 500 ppmv Schwefelwasserstoff enthält, mit einer Raumgeschwindigkeit von  $750 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$

709825/0685

14.

(750 SCFH/ft<sup>3</sup>) in Sulfide überführt. Die Anfangstemperatur betrug 260°C (500°F); jedoch wurde die Temperatur während der Sulfidierung bis zur Endtemperatur von 371°C (700°F) langsam erhöht. Der Prozess der Sulfidbildung benötigte etwa 10 h und die Katalysatoren wurden als vollkommen in Sulfid überführt betrachtet, als die Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Aufgabestrom wie im Ablauf gleich waren. Nach der Sulfidbildung enthielten die Katalysatoren etwa 3,85 (NIMOX) bzw. 4,34 (COMOX) Gewichtsprozent an Gesamtschwefel, während sie vor der Sulfidbildung nur 1,4 (NIMOX) bzw. 0,34 (COMOX) Gewichtsprozent an Gesamtschwefel enthielten.

Die Methanbildung setzte sofort unter Durchgehen der Temperaturen ein, als die Katalysatoren bei 371°C (700°F) und einer Raumgeschwindigkeit von 750 Nm<sup>3</sup>/h x m<sup>3</sup> (750 SCFH/ft<sup>3</sup>) von einem trockenen schwefelfreien Gas, das 66 % Wasserstoff, 12 % Methan, 15 % Kohlenmonoxid, 5 % Kohlendioxid und 2 % Stickstoff (Zusammensetzung in Molprozent) enthielt, durchspült wurde.

Tabelle II gibt die maximale Betttemperatur und ihren Ort, die Methankonzentration im Produktgas und den Schwefelwasserstoffgehalt des Produktgases als Funktion der Zeit für beide Katalysatoren an. Der NIMOX-enhaltende Katalysator war 23,7 h lang in Betrieb, währenddessen die Einlaßtemperatur und die Raumgeschwindigkeit bei ihren ursprünglichen Werten von 371°C und 750 Nm<sup>3</sup>/h x m<sup>3</sup> konstant gehalten wurden. Der COMOX-enhaltende Katalysator wies dieselbe Anfangstemperatur und Raumgeschwindigkeit auf; jedoch war nach 12-stündiger Dauer die Raumgeschwindigkeit auf 1500 Nm<sup>3</sup>/h x m<sup>3</sup> (1500 SCFH/ft<sup>3</sup>) gewachsen. Tabelle II zeigt, daß der Anstieg der Raumgeschwindigkeit eine Verminderung der höchsten Reaktortemperatur, der Methankonzentration und der Schwefelwasserstoffkonzentration ergab. Diese

709825/0685

2655185

- ~~25~~ -

. 15.

Parameter fielen weiter, bis nach 24-stündigem Lauf die Raumgeschwindigkeit auf ihren Anfangswert von  $750 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  zurückgekehrt war und die Methanbildungsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht war.

709825/0685



Tabelle II

maximale Reaktortemperaturen, Konzentration an Methan und Schwefelwasserstoff im Produkt, Versuch A

kumulative Laufzeit h		Maximaltemperatur		Entfernung vom oberen Rand des Katalysator- betts		Molprozent CH <sub>4</sub> im Pro- dukt		ppm H <sub>2</sub> S im Produkt	
I	II	°C	(°F)	I	II	I	II	I	II
0,5	0,6	397	746	97	38	51	20	218,7	482,9
1,0	1,4	406	763	97	38	61	24	126,7	470,8
2,0	2,7	422	791	183	72	61	24	114,0	499,4
3,0	3,6	447	836	183	72	61	24	126,9	532,0
4,0	4,6	464	868	183	72	76	30	131,2	598,6
5,1	5,7	482	899	178	70	81	32	154,5	595,0
5,9	6,8	495	923	168	66	81	32	181,8	885,3
7,3	7,7	528	983	157	62	81	32	298,0	919,5
8,7	9,2	548	1019	152	60	117	46	375,0	1247
10,0	10,3	566	1050	152	60	127	50	434,0	1163
10,9	11,3	578	1072	152	60	112	44	487,5	1273
12,0	12,7	602	1115	132	53	127	50	531,0	2043
13,0	13,8	611	1131	147	58	178	70	620,6	1871
14,0	15,2	626	1158	157	62	178	70	740	1376
15,0	16,9	649	1200	168	66	183	72	888	623,7

709825/0685

Tabelle II (Fortsetzung)  
maximale Reaktortemperaturen, Konzentration an Methan und Schwefelwasserstoff im Produkt, Versuch A

kumulative Laufzeit h		Maximaltemperatur				Entfernung vom oberen Rand des Katalysator- betts		Molprozent CH <sub>4</sub> im Pro- dukt		ppm H <sub>2</sub> S im Produkt	
		°C   (°F)		°C   (°F)		cm (inch)   cm (inch)					
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
16,5	18,7	680	1256	654	1209	183	72	20,97	15,72	1022	190,0
17,6	19,8	701	1293	622	1151	178	70	20,96	15,04	1119	150,5
18,6	20,8	709	1308	584	1083	183	72	20,97	14,82	1269	26,3
20,0	22,0	713	1316	526	978	183	72	20,85	14,88	1118	20
21,1	23,5	714	1317	523	973	183	72	20,10	14,60	989	11
21,1	23,5	714	1317	523	973	183	72	20,10	14,60	989	11
22,4	24,2	711	1311	518	965	183	72	19,75	18,47	826	12
23,7	26,4	699	1291	591	1095	183	72	19,15	18,99	742	14
	30,1			666	1230	61	24		20,15		17,6
	34,1			678	1253	97	38		21,07		600
	37,0			810	1490	112	44		20,82		673,9

adiabatisch - Gleichgewicht  
Produktgas

I - NIMOX Nr. 371

II - COMOX Nr. 204

- 18 -

18.

Tabelle III gibt den Gesamtschwefel in Gewichtsprozent für 15 cm (6 inch) lange Abschnitte des Katalysators am Ende des Versuchs wieder.

Tabelle III

Gewichtsprozent Gesamtschwefel im Katalysator

Abschnitt vom ursprünglichen oberen Rand des Katalysatorbetts		NIMOX Nr. 371, Gew.-% Schwefel	COMOX Nr. 201 Gew.-% Schwefel
cm	(inch)		
0-15	0''-6''	2,61	4,92
15-30	6-12	2,65	5,15
30-46	12-18	2,70	4,66
46-61	18-24	2,65	4,32
61-76	24-30	2,67	3,99
76-91	30-36	2,50	3,85
91-107	36-42	2,41	3,66
107-122	42-48	2,40	3,33
122-137	48-54	2,27	3,11
137-152	54-60	2,23	3,03
152-168	60-66	2,53	2,92
168-183	66-72	3,97	2,79
	frisch	1,40	0,34
	Versuchsbeginn	3,85	4,34

Dieser Test bestätigte, daß Raumgeschwindigkeiten von über  $1500 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  ( $1500 \text{ SCFH}/\text{ft}^3$ ) notwendig sind, um die Methanbildung über den Wasserstoffentschwefelungskatalysatoren in der Sulfidform herabzusetzen, wenn die Temperatur des Aufgab-

709825/0685

- 47 -

19.

gases nahe  $371^{\circ}\text{C}$  ( $700^{\circ}\text{F}$ ) ist.

### Versuch B

Als Katalysatoren wurden NIMOX Nr. 371 und COMOX Nr. 204, vertrieben von Spence LaPorte, verwendet, die als typisch für brauchbare Kobalt- und Nickelmolybdänkatalysatoren betrachtet werden. Die Katalysatoren wurden bei  $371^{\circ}\text{C}$  ( $700^{\circ}\text{F}$ ) mit Gasströmen in ihre Sulfide überführt, die wechselnde Mengen an Kohlenoxiden und Wasserstoff sowie 2000 bis 5000 ppmv Schwefelwasserstoff enthielten. Der Katalysator NIMOX Nr. 371 wurde mit Raumgeschwindigkeiten von  $150 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  ( $150 \text{ SCFH}/\text{ft}^3$ ) bis  $750 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  ( $750 \text{ SCFH}/\text{ft}^3$ ) sulfidiert, während der Katalysator COMOX Nr. 204 mit einer Raumgeschwindigkeit von  $1500 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  ( $1500 \text{ SCGH}/\text{ft}^3$ ) in das Sulfid überführt wurde. Während dieser Sulfidbildungen wurde weder eine Methanbildung, noch hohe Temperaturen noch die Bildung elementaren Schwefels beobachtet.

Nach der Überführung in das Sulfid wurde der Katalysator NIMOX Nr. 371 bei  $371^{\circ}\text{C}$  ( $700^{\circ}\text{F}$ ) und einer Raumgeschwindigkeit von  $750 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  ( $750 \text{ SCFH}/\text{ft}^3$ ) von einem Gas durchströmt, das 66 % Wasserstoff, 12 % Methan, 15 % Kohlenmonoxid, 5 % Kohlendioxid, 2 % Stickstoff und 50 ppmv Schwefelwasserstoff enthielt. Unter diesen Bedingungen wurde Methanbildung beobachtet und die Raumgeschwindigkeit wurde auf  $1500 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  ( $1500 \text{ SCFH}/\text{ft}^3$ ) erhöht. Bei dieser höheren Raumgeschwindigkeit wurde keine Methanbildung beobachtet und der Aufgabestrom wurde mit verschiedenen Konzentrationen an Carbonylsulfid (0 - 15 ppmv) und Schwefelkohlenstoff (0 - 8 ppmv) versetzt. Der Versuch dauerte 10 h und Tabelle IV zeigt, daß der Katalysator NIMOX Nr. 371 im wesentlichen den gesamten organischen Schwefel entfernte.

709825/0685

Tabelle IV

## Schwefelanalysen für Versuch B

COMOX Nr. 204, Schwefelkonzentrationen in ppmv

Zeit	<u>Eingang</u>			<u>Ablauf</u>		
	H <sub>2</sub> S	COS	CS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	CS <sub>2</sub>
1552	50,97	3,99	-	52,12	-	-
1851	52,43	9,46	-	52,74	-	-
2339	57,98	13,38	-	62,01	-	-
0040	56,45	13,21	0,31	63,99	-	-
0350	54,99	12,12	2,09	56,65	-	-
0430	54,55	11,40	2,09	59,40	-	0,15
0725	55,44	11,27	11,22	60,73	-	-
0200	55,10	13,27	8,27	69,17	-	-
0600	57,92	15,10	8,49	61,53	-	-
1230	50,63	12,19	7,41	55,26	0,12	-
1530	54,13	12,54	7,43	61,69	-	-

NIMOX Nr. 371, Schwefelkonzentrationen in ppmv

Zeit	<u>Eingang</u>			<u>Ablauf</u>		
	H <sub>2</sub> S	COS	CS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	CS <sub>2</sub>
0540	58,63	12,71	-	81,33	-	-
0920	65,49	13,65	-	61,96	-	-
1310	57,38	17,92	7,06	55,95	-	-
1400	57,46	15,33	7,18	55,25	-	-

709825/0685

- 19 -

- 21.

Der Katalysator COMOX Nr. 204 wurde mit demselben Gasstrom bei  $351^{\circ}\text{C}$  ( $700^{\circ}\text{F}$ ) und einer Raumgeschwindigkeit von  $1500 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  ( $1500 \text{ SCFH/ft}^3$ ) getestet. Von Methanbildung stammende hohe Temperaturen traten selbst bei dieser hohen Raumgeschwindigkeit auf und die Eingangstemperatur wurde auf  $260^{\circ}\text{C}$  ( $500^{\circ}\text{F}$ ) erniedrigt. Unter diesen neuen Bedingungen arbeitete der Katalysator COMOX vollständig methanbildungsfrei. Der Aufgabegasstrom wurde dann mit (0 bis 15 ppmv) Carbonylsulfid und (0 bis 12 ppmv) Schwefelkohlenstoff versetzt. Der Versuch dauerte 50 h. Die Schwefelkonzentrationen bei der Aufgabe und im Ablauf werden in Tabelle IV wiedergegeben. Die Gehalte an organischem Schwefel im Produktgas waren fast immer niedriger als 0,1 ppmv und sehr häufig 0. Es scheint, daß Nickelmolybdänekatalysatoren ein geringeres Methanbildungspotential als Kobaltmolybdänekatalysatoren unter den erfindungsgemäßen Bedingungen aufweisen, was Nickelmolybdän zu dem bevorzugten Wasserstoffentschwefelungskatalysator macht.

Zusammenfassend betrifft die Erfindung die Verwendung von Nickelmolybdän- und Kobaltmolybdänekatalysatoren in Wasserstoffentschwefelungsreaktoren für den Produktionsmaßstab, ohne daß diese durch Methanbildung durchgehen und exotherm werden, wenn man organische Schwefelverbindungen in Gasströmen, die beträchtliche Mengen an Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff enthalten, zu Schwefelwasserstoff umwandelt. Mit anderen Worten kann eine Wasserstoffentschwefelungsanlage wirksam und methanbildungsfrei mit Synthesegas betrieben werden, wenn man Eingangstemperaturen von  $260$  bis  $351^{\circ}\text{C}$  ( $500$  bis  $700^{\circ}\text{F}$ ) und Raumgeschwindigkeiten von etwa  $1400$  bis  $1700 \text{ Nm}^3/\text{h} \times \text{m}^3$  ( $1400$  bis  $1700 \text{ SCFH/ft}^3$ ) verwendet, wobei im wesentlichen das gesamte COS und  $\text{CS}_2$  zu  $\text{H}_2\text{S}$  umgewandelt wird.

709825/0685